

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-259103

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成3年(1991)11月19日
 G 02 B 6/00 3 9 1 7036-2K
 // C 08 G 67/00 3 6 6 7036-2K
 NRA 8016-4J
 審査請求 未請求 請求項の数 9 (全10頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック光ファイバ及びその製法

⑯ 特 願 平2-312931

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)1月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-8126

㉑ 発 明 者 山 本 隆 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
 研究所内
 ㉒ 発 明 者 松 本 鶴 義 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
 研究所内
 ㉓ 発 明 者 島 田 勝 彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
 研究所内
 ㉔ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 田村 武敏

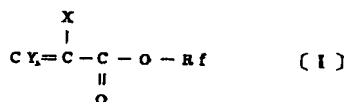
明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック光ファイバ及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式〔I〕で表わされる単量体を主単量体として得た屈折率 n_1 の重合体を芯とし、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサゾール)を主単量体とした屈折率 n_2 の重合体を鞘とし、 $n_1 - n_2 \geq 0.01$ なるような条件を満足せしめたことを特徴とするプラスチック光ファイバ。



式中 X は H, CH₃, D, F, Cl または -CF₃ を、Y は H または D を、Rf は直鎖状又は分岐状フルオロアルキル基を示す。

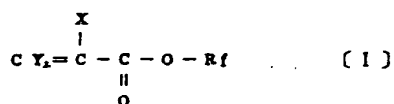
(2) 鞘形成用重合体が、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサゾール)共重合体50～99重量部とパーフルオロアルキルエーテル1～50重量部との混合物にて形成されて

いることを特徴とする請求項第1項記載のプラスチック光ファイバ。

(3) 芯形成用重合体として、重合操作をクリーン度100以上の雰囲気下で完全密閉重合した塊状重合体を用いることを特徴とする請求項第1項記載のプラスチック光ファイバ。

(4) 芯形成用重合体として屈折率 n_1 が1.33～1.45なる重合体を、鞘形成用重合体として屈折率 n_2 が1.29～1.35なるものを用い、 $n_1 - n_2 \geq 0.03$ なる条件を満足せしめたものとすることを特徴とする請求項第1項又は第2項のプラスチック光ファイバ。

(5) 一般式〔I〕で表わされる単量体を主単量体とする屈折率 n_1 の重合体を芯形成用重合体とし、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサゾール)を主単量体とする屈折率 n_2 の重合体を鞘形成用重合体とし、 $n_1 - n_2 \geq 0.01$ なる条件を満たすように両重合体の組合せを選定し、溶融紡糸法にて成形を行なうことを特徴とするプラスチック光ファイバの製法



〔式中 X, Y, Rf は前記と同じ〕

(6) 輪形成用重合体としてパーフルオロ-〔2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール〕系重合体60～99重量部とパーフルオロアルキルエーテル1～40重量部との重合体混合物を用いることを特徴とする請求項第5項のプラスチック光ファイバの製法。

(7) 溶融賦形法としてラム押出成形法を用いることを特徴とする請求項第5項のプラスチック光ファイバの製法。

(8) 一般式(I)で示される単量体としてα-フルオロフルオロアルキルアクリレートを用いることを特徴とする請求項第1項記載のプラスチック光ファイバ

(9) 一般式(I)で示される単量体としてα-フルオロフルオロアルキルアクリレートを用いることを特徴とする請求項第5項のプラスチック

透明な含フッ素ポリマー等の重合体よりなる材料(クラッド)とを基本構成単位としている。これらコア・クラッド型の光ファイバ(光ファイバ素線)としては、この光ファイバ素線や光ファイバ素線に機能性保護層を設けたバルクファイバ、光ファイバ素線をジャケット材で被覆した光ファイバコード、及びバルクファイバの集合体である集合ファイバ、更にはバルク光ファイバにテンションメンバーを設けた光ファイバケーブルなどが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、これらのオールプラスチック光ファイバは芯を構成する重合体分子内にC-H結合を多数有し、そのC-H結合の伸縮、振動による光吸収が低波長領域に存在し、その5～8倍音が近赤外、可視領域、すなわち、400nm以上の波長領域でも存在し、この波長領域での光伝送損失が大きな原因となっていた。例えばポリメチルメタクリレートを芯とする光ファイバのC-H結合に基づく光吸収による伝送損失は

光ファイバの製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラスチック光ファイバに係り、更に詳しくは、光ファイバコード、光ファイバケーブルなどに用いることのできるプラスチック光ファイバに関する。

〔従来の技術〕

従来開発されてきた光ファイバとしては、広い波長領域に亘つて優れた光伝送を行なうことができる無機ガラス系光ファイバが知られているが、この光ファイバは加工性が悪く、曲げ応力が弱いという難点があり、より加工性のよい光ファイバとして、プラスチックを基材とする光ファイバが開発され、実用化されている。

このプラスチック光ファイバは、屈折率が大きく、かつ光の透過性が良好なポリメタクリル酸メチル(以下PMMAという)、ポリカーボネート(以下PCという)等の重合体よりなる芯材(コア)と、これよりも屈折率が小さくかつ

650nmの波長において約100dB/km、780nmの波長において約400dB/kmとなる。またポリメチルメタクリレート中のH原子を重水素に置き換えたd₈-PMMAを芯とする光ファイバの光伝送損失は780nmの波長において50dB/kmとされているが、この型の光ファイバはd₈-PMMAが高い吸水率を備えているため、経時的に芯が吸水し、その光伝送損失が経時的に増大するという難点があつた。

近赤外領域の発光を行ない、かつ、高出力で高速データ伝送を行ない得るLEDが低コストでかつ、大量に生産されているが、従来開発されてきたオールプラスチック光ファイバはこれらの近赤外発光可能なLEDを光通信光源として使えないため、100mを超える光伝送を1本の光ファイバで行なうことは難しいため、プラスチック光ファイバを用いたLANの開発も遅れている現状にある。そこで、近年、近赤外領域の光の伝送を行ない得るプラスチック光ファイバの開発も検討されており、例えばEP

340557 (特開昭1-314206) 公報及び EP 340555 (特開平2-12206号) 公報には、 α -フルオロアクリル酸のフルオロアルキルエステル重合体を芯とし、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系コポリマを鞘とする光ファイバの発明が示されている。この光ファイバは近赤外領域の波長の光の伝送を一応行なうことができるが、芯形成用重合体と鞘形成用重合体との屈折率差を大きくとることができないため、低開口角の光ファイバとなり、大量のデータ伝送を行ない得る光ファイバとしては十分なものとはいえない。またこの型の低開口角光ファイバは折り曲げにより、光ファイバ側面より光が漏れることを防止できず、データ伝送用光ファイバとしては未だ不十分である。更にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系重合体は完全なアモルファスポリマではないため、わずかな光吸収性又は光乱反射特性を有しており、該ポリマを鞘としたオールプラスチック光ファイバはその光伝送特性が必ず

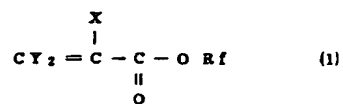
ファイバの芯を構成する重合体はその分子内に多くの C-H 結合を有するがゆえ、その伝送損失は大きく 1 km 以上の長距離伝送を行ないうるものとはなっていない。これに対し本発明で用いる芯重合体は C-H 結合が少なく C-F 結合を多く含むが弗素含量の多い分子とすることにより C-H 結合数を極力減少させ、その振動、伸縮に基因する光の吸収損失を大幅に低減し得たものと成し得ている。また芯用重合体中の弗素含量を多くすることにより、その吸水率は極めて小さく、それ故該重合体を芯とする光ファイバの吸水による光吸収をも低減することができた。芯形成用重合体分子中の弗素含量が多くなるとその重合体の屈折率が小さくなり、鞘材の選定が困難となるのであるが、本発明者等は屈折率の低い透明な鞘材として、パーフルオロ (2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール) と他の少なくとも 1 種のエチレン性不飽和単量体との共重合体を用いうることを見出した。

本発明を実施するに際して用いる芯形成用重

しも十分ではないという難点がある。

(課題を解決するための手段)

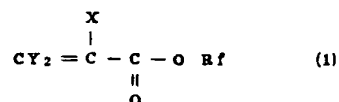
そこで本発明者等は上記課題を解決し得たオールプラスチック光ファイバを見出すべく検討した結果本発明を完成したものであり、その要旨とするところは下記式 (I) で表わされる α , β -不飽和カルボン酸のフッ化アルキルエステルを主成分とする重合体を芯とし、パーフルオロ (2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール) と少なくとも 1 個の他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体との共重合体であり、芯を構成する重合体よりも低い屈折率を有する重合体を鞘とするオールプラスチック光ファイバにある。



(式中 X は CH₃, H, D, F, Cl 又は CF₃ なる基を、Y は H 又は D を、Rf は直鎖あるいは分岐鎖を有するフルオロアルキル基を示す)

従来開発されてきたオールプラスチック光フ

合体は、次の一般式 (II)



(式中 X, Y, Rf は前記に同じ)

で表わされる単量体の単独重合体又はこの単量体と他のモノマとの共重合体である。

式 (II) で表わされるモノマーの具体例としては Rf がフルオロアルキル基又はパーフルオロアルキル基であるアクリレート類、 α -フルオロアクリレート類、 α -クロロアクリレート類又はメタクリレート類である。Rf 基としては $-(\text{CH}_2)_m (\text{CF}_2)_n \text{Z}$ (式中 m は 0 ~ 2 の整数、n は 1 ~ 12 の整数、Z は H 又は F を示す) で表わされる直鎖フルオロアルキル基、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{A}$ (式中 A は H, D, F, 脂肪族又は脂環アルキル基又は芳香族アルキル基を示す)、或いは $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{A}$ (A は前記に同じ) 等を挙げることができるが、これらモノマーに限定されるものではない。

芯用重合体は一般式(1)で示すモノマー単位を少なくとも30モル%以上好しくは75モル%以上含むものとするのがよい。当該モノマー単位含有量が30モル%未満の重合体はそこに含まれるC-H結合量が増大し、かつ吸水率も高くなるため、該重合体を芯とする光ファイバは光伝送特性の良好な光ファイバとすることが難しい。一般式(1)のモノマーと共重合可能な他のモノマーとしてはエステル基がメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、ヒープチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、イソボルニルエステル等であるメタクリレート類又はアクリレート類、マレイミド、フェニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

本発明を実施するに際して用いる芯用重合体は、該重合体を芯とする光ファイバの光伝送特性を向上させるため、そこに含まれる異物の

過が容易であること、また、該光ファイバの可撓性を良好なものとするには、そのガラス転移温度は150℃以下、とくに140℃～0℃の範囲のものとするのが好しい。このような異物透過特性の良好な重合体を芯とする光ファイバは極低損失の光ファイバであり、可撓性、ハンドリング性、難燃性に優れているのでLAN、FA等を始めとする光通信用光ファイバとして利用することができる。

芯形成用重合体中に含まれる径0.5 μ m以上の異物は該重合体を芯とする光ファイバの光伝送特性を著しく低下させるものであり、1 μ m以上の光伝送を行わしめる光ファイバとしては好しくない。該重合体中の異物含有量としてはポリマ1g当たり10,000ヶ以下のものとするのがよい。異物含有量の少ない重合体を作るには使用する重合触媒、モノマ、分子量調節剤、或いは重合媒体等を蒸留法、膜フィルターによる透過法、昇華精製法等により精製しておくことが好しい。また、重合雰囲気も密閉系でダストフ

リーな状態で行なうのがよい。更に重合体を紡糸するに先だち金属やセラミックスの繊維状物や粒子の凝結体にて作られたフィルターにて透過する方法も優れた方法である。

ポリマー中に含まれる異物量の測定は、ポリマー0.1重量%溶液を試料として用意し、この試料1gを液体微粒子カウンター(HIAC/ROYCO Liquid Fine Particle Counter HIAC/ROYCO株式会社製)にて、そこに含まれる微粒子数を測定することにより得られる値である。

本発明を実施するに際して用いる芯用重合体の屈折率Naは1.33～1.46と比較的低いものである。そこで本発明を実施するに際して用いる鞘用重合体の屈折率Nbは1.29～1.35の範囲であり、かつ、 $Na-Nb \geq 0.01$ 、好しくは0.03以上なる条件を満足する重合体である必要がある。

本発明を実施するに際して好しく用い得る鞘用重合体はパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)と他の共重合可能なエテ

レン性不飽和単量体との共重合体である。本発明を実施するに際して用いるパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)は例えば米国特許第3865845号公報に記載された方法によつて合成することができる。また、その共重合体は、例えば米国特許第3978030号公報に記載された方法によつて製造することができる。

パーフルオロ(2,2-ジメチルオキソール)と共重合可能なエチレン系不飽和単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、 $CF_2=CF_2$ 、 $CHF=CF_2$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CCl_2=CF_2$ 、 $CHCl=CF_2$ 、 $CCl_2=CF_2$ 、 $CClF=CClF$ 、 $CHF=CCl_2$ 、 $CH_2=CClF$ 、 $CCl_2=CClF$ 等、フルオロプロピレン系化合物例えば $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CHF$ 、さらに官能基を有する単量体、例えばパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、メチル-3-[1-(ジ

フルオロ〔(トリフルオロエチル)オキシ〕メチル〕-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ〕-2,2,3,3-テトラフルオロプロパノエート、2-〔1-〔ジフルオロ〔(トリフルオロエチル)オキシ〕メチル〕-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ〕-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニル、フルオライト等をその具体例として挙げるができる。

上記鞘用重合体は屈折率が1.29~1.35で、非晶性で高い透明性を有する重合体であることが必要である。このような特性を備えた鞘用重合体とするには、パーフルオロ〔2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソール〕の重合割合は20~100モル%、好しくは25~99.7モル%の範囲とするのがよい。

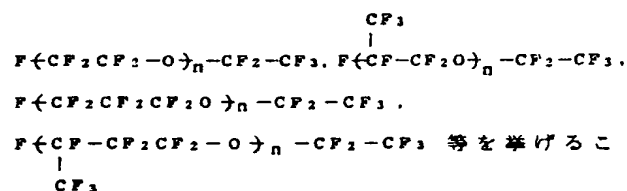
鞘用重合体の強じん性を保持したまま、その熱流動性を改良するには数平均分子量1.5万以上のパーフルオロ〔2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソール〕の重合体に対し、可塑効果を有する数平均分子量10,000以下の可塑剤、すなわ

とくに芯-鞘型複合紡糸法にて光ファイバを作ることが好しいがこのとき、芯形成用重合体と鞘形成用重合体のメルトフローレンシオ(MFR₁)と〔MFR₂〕とは、〔MFR₁〕≤〔MFR₂〕なる関係を満足することが好しい。この関係を満足しない芯重合体と鞘重合体との組合せにより複合紡糸法にて光ファイバを作ると芯-鞘構造に乱れを生じ光伝送特性の良好なものとする事ができない。

ポリマーのMFRはJIS K-7210-76の方法Aに準拠した方法にて測定した。5gのポリマーをダイ長8mm、内径2.0mmのダイ中に充填し、230℃で5kgの荷重をかけたときダイノズルの先端より10分間に吐出されるポリマーのg数にて表わされる値である。

本発明のオールプラスチック光ファイバはC-H結合含有量が少なく吸水率も極めて少ないため光伝送特性に優れたものであり、可視域から近赤外領域の光の伝送を行ないうるものとする事ができる。また、その伝送距離も1km以

ちパーフルオロアルキルエーテルを重合体に対し1~50重量%好しくは5~30重量%の割合で加えるのがよい。この可塑剤は浸み出し現象の極めて少ないものであり、本発明の実施に当つては好しいものである。パーフルオロアルキルエーテルの具体例としては



とができ、市販品としてはダイキン工業製：商標 Demnum、デュポン製：商標 Krytox がある。

本発明の光ファイバを作るには芯-鞘型複合紡糸法、ラム押出し成形法、或いは鞘材の熔融コーティング法、ソルベントコーティング法などを用い得るが、これらの光ファイバ形成は出来るだけダストフリーな状態で行なうよう留意することが必要である。

上可能なためLANやFA等の光通信分野で利用できる。また、本発明の光ファイバは屈折率1.33~1.46なる芯形成用重合体と屈折率1.29~1.35なる鞘形成用重合体とにて作られているため開口数の大きなものとなし得るという特徴を備えている。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

〔実施例〕

実施例1

使用するモノマー類はすべて常法に従がい充分に精製し、蒸留後すぐに使用した。

トリフルオロエチルメタクリレート70mol%、メチルメタクリレート30mol%よりなる単量体混合物100部に対してp-オクタメルカブタン0.15重量%、ジターシャリブチルパーオキサイド30ppmを添加した混合物を膜厚0.02μmのテトラフルオロエチレン製膜フィルターにて濾過し、150℃でN₂加圧下5時間重合し、重合率47%のシラップを得、このシ

ラップを連続的に脱揮押出機に供給し、残存モノマー量0.5%以下としたポリマーを210℃に加温した紡糸器の芯材供給部に供給した。得られたポリマーはガラス転移温度96℃(DSCにて測定)、屈折率1.424であつた。一方、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソール)/テトラフルオロエチレン=50/50 mol%の共重合体を溶融押出機により溶融し、上記紡糸器の鞘材供給部に供給した。

紡糸器内の複合紡糸ノズルにて芯-鞘構造とし、外径1mmの光ファイバを得た。得られた光ファイバの伝送損失は650nmにて95dB/km、770nmにて378dB/km、950nmにて820dB/kmと非常に少ないものであつた。また、得られた光ファイバを50℃95%RHの湿熱の条件下で24時間放置した後の光ファイバの伝送損失は770nmにおいて396dB/kmと伝送損失増加の少ないものであつた。

実施例2

芯形成用重合体としてトリフルオロエチルメ

つた。結果を表-1に示す。

比較例2

芯材形成用重合体として重水素化ポリメチルメタクリレート(d₈-PMMAを使用)を鞘材形成用重合体としてパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソール)/テトラフルオロエチレン=50/50モル%を用いて紡糸した光ファイバを得たが、初期伝送損失は表-1に示す如く少ないものの湿熱処理による伝送損失の増加が大きなものであつた。結果を表-1に示す。

タクリレート43mol%、1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート12mol%、メチルメタクリレート43mol%、メタクリル酸2mol%の共重合体を用いる他は実施例1と全く同様の手法にて光ファイバを得た。得られた光ファイバの伝送損失を表-1に示す。実施例3及び実施例4

表-1に示す芯材形成用重合体、鞘材形成用重合体を用いる他は実施例1と全く同様にして光ファイバを得、その特性評価を行つた結果を表-1に示した。

比較例1

芯形成用重合体としてポリメチルメタクリレートを鞘材形成用重合体としてパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソール)/テトラフルオロエチレン=50/50モル%を用い実施例1と同様にして光ファイバを得たが、該光ファイバの近赤外領域での伝送損失は表-1に示す如く大きく、かつ湿熱雰囲気下に放置するとその伝送損失は大きく増加するものであ

表 - 1

実施例	芯材用重合体の組成及び屈折率 (屈折率)	鞘材用重合体の組成及び屈折率 (屈折率)	光伝送損失 (dB/km)			50℃95%RHの常温 気下の光伝送損失 (dB/km) 770nm
			650nm	770nm	950nm	
2	トリフルオロエチルメタクリレート 43mol% 1,1,2,2-テトラヒドロパー フルオロデシルメタクリレート 12mol% メチルメタクリレート 43mol% メタクリル酸 2mol% (L415)	パーフルオロ(2,2-ジメチル -1,3-ジオキソール) 50mol% テトラフルオロエチレン 50mol% (L308)	86	303	650	311
3	2,2,3,3-テトラフルオロプロピル メタクリレート 56mol% 1,1,2,2-テトラヒドロパーフル オロオクチルメタクリレート 21mol% メチルメタクリレート 23mol% (L392)	上に同じ	81	265	570	269
4	トリフルオロエチルメタクリレート 70mol% メチルメタクリレート 30mol% (L424)	パーフルオロ(2,2-ジメチル -1,3-ジオキソール) 50mol% クロルトリフルオロエチレン 50mol% (L331)	94	382	817	397
比較例 1	メチルメタクリレート 100mol% (L492)	パーフルオロ(2,2-ジメチル -1,3-ジオキソール) 50mol% テトラフルオロエチレン 50mol% (L308)	117	421	2360	840
2	重水素化メチルメタクリレート 100mol% (L492)	上に同じ	65	68	2300	520

実施例 5

使用するモノマー類はすべて常法に従がい充分に精製し、蒸留後すぐに使用した。

α -フルオロ1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレートに対してn-オクチルメルカプタン0.3重量%、ジターシャリブチルパーオキサイド18ppmを添加した単量体混合物を膜厚0.02 μ mのテトラフルオロエチレン製膜フィルターにて濾過し、150℃にてN₂加圧下3時間重合し、重合率54%のシラップを得、このシラップを連続的に脱揮押出機に供給し、残存モノマー量0.5%以下なるポリマーとし、このポリマーを180℃に加熱した紡糸器の芯材供給部に供給した。得られたポリマーはガラス転移温度103℃、屈折率1.356であつた。一方、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)/テトラフルオロエチレン=50/50molの共重合体 n_D :1.308を溶融押出機により溶融し、上記紡糸器の鞘材供給部に供給した。

紡糸機内の複合紡糸ノズルにて芯-鞘構造とし外径1mm ϕ の光ファイバを得た。得られた光ファイバの光伝送損失は650nmにて89dB/km、770nmにて108dB/km、950nmにて201dB/kmと非常に少ないものであつた。また、この光ファイバーを50℃95%RHの湿熱の条件下で24時間放置した後の光ファイバの光伝送損失は770nmにおいて113dB/kmと伝送損失増加の少ないものであつた。

実施例 6

芯形成用重合体として α -フルオロトリフルオロエチルアクリレート80mol%、 α -フルオロメチルアクリレート20mol%の共重合体を用いる他は実施例5と同様の手法にて光ファイバを得た。得られた光ファイバの伝送損失を表-2に示す。

実施例 7 及び 実施例 8

表-2に示す芯形成用重合体及び鞘形成用重合体を用い実施例6と同様にして光ファイバを得、その特性を評価した結果を表-2に示す。

表 - 2

実施例	芯材用重合体の組成及び屈折率 (屈折率)	鞘材用重合体の組成及び屈折率 (屈折率)	光伝送損失 (dB/km)			50℃95%RHの雰囲気下の光伝送損失 (dB/km) 770nm
			650nm	770nm	950nm	
5	α-フルオロ 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ イソプロピルアクリレート (L356)	パーフルオロ (2,2-ジメチル -1,3-ジオキソール) 50mol% テトラフルオロエチレン 50mol% (L308)	89	108	201	113
6	α-フルオロ 2,2,2-トリフルオロ エチルアクリレート 80mol% α-フルオロメチルアクリレート 20mol% (L403)	上に同じ	103	140	307	142
7	α-フルオロ 2,2,2-トリフルオロ エチルアクリレート 70mol% α-フルオロ 2,2,3,3,3-ヘプタ フルオロプロピルアクリレート 30mol% (L385)	上に同じ	105	146	298	140
8	α-フルオロ 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ イソプロピルアクリレート 70mol% α-フルオロ 2,2,2-トリフルオロ エチルメタクリレート 30mol% (L375)	上に同じ	94	131	232	135

実施例 9

α-フルオロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート重合体(屈折率1.36)を芯形成用重合体として用い、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)/テトラフルオロエチレン=60/40モル比なる重合体90重量部と $\text{F}-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (数平均分子量8,250のパーフルオロアルキルエーテル:デュポン社製(商標クライトックス143AD)10重量部とよりなる屈折率1.303の樹脂組成物を鞘形成用重合体として用い、紡糸温度200℃として芯-鞘型複合紡糸にて光ファイバを作った。得られた光ファイバの芯直径は980μm、鞘厚10μmであつた。この光ファイバの光伝送損失は70dB/km(650nmにて測定)であり、径10mmのマンドレルに100回巻付けてもその芯-鞘界面に割れや剝離を生ずることはなく、機械的強度に優れハンドリング性の良好なものであつた。

実施例 10

本実施例にて使用した装置のブロック図を第1図に示す。同図中(1)、(2)は芯形成用単量体蒸留釜、(3)は重合開始剤蒸留釜、(4)は分子量調節剤蒸留釜、(5)、(6)、(7)、(8)は、蒸留釜(1)~(4)の蒸留残留物排出弁である。(9)、(10)は芯形成用単量体原料だめであり、(11)、(12)は分子量調節剤だめであり、(9)~(12)のそれぞれの原料はそれぞれの供給コック(13)~(16)を介して供給する。(17)~(20)は釜への不活性ガス供給用キャピラリであり、(21)は計量用メニスカスのついた内径10~100mmの加熱冷却用円筒部分を有する重合容器であり、この重合容器(21)には、各蒸留釜(1)~(4)からそれぞれの冷却管(22)~(25)で冷却された蒸留液がフッ素樹脂製の真空-加圧調節用ニードルコック(26)~(29)を介して供給され、この重合容器(21)内に貯留する。(30)~(32)はフッ素樹脂製の真空-加圧調節用ニードルコックであり、ニードルコックから導入した不活性ガスを該ガス中に

含まれる光学的異物除去のための孔径 $0.1 \mu\text{m}$ の透過フィルタ (33) を介し、更にニードルコック (31) を介して重合容器 (21) に導く。重合容器 (21) はニードルコック (31), (32) を経て真空ポンプ (34) に連結される。重合容器 (21) の円筒部分の外周面を加熱-冷却用ジャケット (35) で囲包する。重合容器 (21) の底端部は芯形成用重合体供給速度調節弁 (36) を介して複合紡糸ノズル (37) に結合しており、(37A) は芯形成用ノズルを、(37B) は鞘形成用ノズルである。光ファイバー (39) はプーリー (40) を介して光ファイバ巻取りドラム (41) に巻き取る。なお (42)~(45) は分留管を、(46) (47) は突沸防止機構である。

まず、弁 (13), (5), (15), (7), (6), (18), (8), (16), (36), (30) を閉じ、弁 (26), (27), (28), (29), (31), (32) を開いて真空ポンプ (34) により装置全体を減圧状態にする。次いでコック (32) を閉じ、コック (30) を開き、装置内の雰囲気はフィルタ (33) を通過した乾燥窒素で置換した。芯形成用主単量体だめ (9) に α -フルオロ-

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、芯形成用副単量体だめ (10) に α -フルオロ-2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、重合開始剤だめ (11) に 2,2'-アゾビス (2,4,4-トリメチルペンタン) を、分子重量調節剤だめ (12) に n -ブチルメルカプタンを入れ、各蒸留釜 (1), (2), (3), (4) に夫々導入した。

まず、完全密閉系で酸素不在の状態の重合釜 (21) を冷却ジャケットにより -5°C に冷却し、コック (24), (27), (29) を閉じコック (28) は開いたままとし、コック (15) を開き、重合開始剤だめ (11) から 2,2'-アゾビス (2,4,4-トリメチルペンタン) を蒸留釜 (3) に導く、蒸留釜 (3) は 100°C に加熱しておく。次にコック (30) を閉じ、コック (32) を開き蒸留系を 50 mm Hg に減圧し、キャピラリー (19) から蒸留釜 (3) に窒素ガスを導入して、重合触媒の蒸気を冷却管 (24) に送る。重合触媒の蒸気を冷却管 (24) に送って凝縮し、得られた重合触媒の溶液を重合容器 (21) に導入する。

次にコック (28) を閉じ、コック (26), (27) を閉じたまま、コック (29) を開き、更にコック (16) を開いて分子重量調節剤だめ (12) から n -ブチルメルカプタンを蒸留釜 (4) に導く。蒸留釜 (4) を 80°C に加熱する。次に密閉系を 200 mm Hg に保つたまま、キャピラリー (20) から蒸留釜 (4) に窒素ガスに導入しながら、 n -ブチルメルカプタンの蒸気を冷却管 (25) に導いて n -ブチルメルカプタンの蒸気を凝縮し、 -5°C に冷却された重合容器 (21) に導入した。

次にコック (29) を閉じ、コック (26), (28) を閉じたまま、コック (27) と (14) を開き、芯形成用副単量体だめ (10) から蒸留釜 (2) に α -フルオロ-2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートを導入する。密閉系を 200 mm Hg に保ち、蒸留釜 (2) を 80°C に加熱し、キャピラリー (18) から蒸留釜 (2) に窒素ガスを導入し α -フルオロ-2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートの蒸気を冷却管 (23) にて冷却し、芯形成用副単量体の溶液として重合釜 (21) に導入した。

次にコック (27) を閉じ、コック (28), (29) を閉じたまま、コック (26), (13) を開き、芯形成用主単量体だめ (9) から蒸留釜 (1) に α -フルオロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレートを導入する。密閉系を 200 mm Hg の圧力に保ち、蒸留釜を 110°C に加熱し、キャピラリー (17) から蒸留釜 (1) に窒素ガスを導入し主単量体の蒸気を冷却管 (22) に導き、凝縮して重合釜 (21) に導入する。

上記の如くして重合釜 (21) に α -フルオロ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート 80 モル%、 α -フルオロ-2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート 19.5 モル%、アゾビス (2,4,4-トリメチルペンタン) 0.1 モル%、 n -ブチルメルカプタン 0.4 モル% なる混合物を入れた。コック (27), (28), (29) を閉じたまま、コック (26), (32) を閉じた後、コック (30) を開いて重合容器 (21) に窒素ガスを導入し、釜内圧力を 3 kg/cm^2 とした後完全密閉系とし、重合釜 (21) を 105°C で 7 日間加熱し、

次いで135℃で20時間、180℃で20時間加熱重合し、塊状重合を完結し屈折率1.360の芯形成用重合体を作った。

コック(31)、(36)を開き溶融した芯形成用重合体をノズル(37A)に押出す。鞘形成用重合体として屈折率1.306のパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)/テトラフルオロエチレン=50/50モル%の共重合体をノズル(37B)に押出し、ノズル(37)の温度を170℃に保つて複合溶融紡糸し、コア径980 μ m、鞘厚10 μ mのオールプラスチック光ファイバを作った。この光ファイバの光伝送損失は650nmの光で48dB/km、770nmの光で87dB/km、950nmの光で162dB/kmであり、その開口数は0.38であつた。

実施例11.

内径20mm、有効長1000mmの密封型重合容器内に実施例9で用いた芯形成用単量体組成物を充填し、実施例9と同様にして重合し、屈折率1.360のロッド状の芯形成用重合体成形物

を作った。一方、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)/テトラフルオロエチレン=50/50モル% (屈折率1.306)の重合体を溶融賦形し、内径20mm、外径22mmのパイプを形成した。このパイプ内にロッド状の芯形成用重合体を挿入し光ファイバ形成用ロッドとした。これらの操作は全てクリーン度100のクリーンルーム内で行った。

上記の如くして作った光ファイバ形成用ロッドをラム押出機に装着しロッド下端部10mmの範囲を180℃に加熱しながら3kg/cm²の圧力で加圧して紡糸ノズルより押出し外径1000 μ mの光ファイバを得た。この光ファイバの光伝送損失は650nmの光で59dB/km、770nmの光で96dB/km、950nmの光で192dB/kmであつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の低損失プラスチック光ファイバ製造装置の一例を示す系統図である。

